ELEKTROLYTISCHE REDUKTION

DES

BENZYLACETESSIGESTERS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 28. NOVEMBER 1906

VON

HANS HAHL

AUS

MINTRACHING.

WÜRZBURG.

BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS

1907.

Dem Andenken
meiner teueren Eltern gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde vom Juli 1905 bis August 1906 auf Veranlassung des Herrn Professor J. Tafel im chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. J. Tafel

für die mir während der Ausführung dieser Arbeit erteilten Ratschläge und Unterstützungen, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

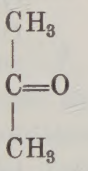
Allgemeiner Teil.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

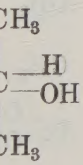
https://archive.org/details/IA41549805_0013

Im Jahre 1862 reduzierte C. Friedel[1]) zuerst Aldehyde und Ketone mittelst Natriumamalgam und Wasser. Angeregt wurde er dazu durch die missglückten Bemühungen von Wurtz[2]), Aldehyde durch Zink und verdünnte Schwefelsäure in Alkohole überzuführen.

Friedel setzte die Versuche Wurtz's fort, und es gelang ihm zunächst, Benzaldehyd durch Natriumamalgam und Wasser zu Benzylalkohol zu reduzieren. Er dehnte dann seine Reduktionsversuche auch auf Ketone aus. Zunächst behandelte er Aceton

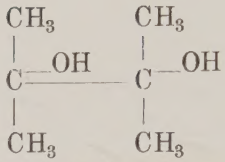


mit Natriumamalgam und Wasser, und erhielt dadurch sekundären Propylalkohol



[1]) Ann. d. Ch. 124, 324.
[2]) Ann. d. Ch. 122, 358.

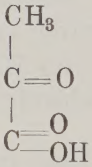
und Pinakon



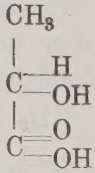
die er durch fraktionierte Destillation zu trennen vermochte.

J. Wislicenus[1]) stellte kurze Zeit darauf Reduktionsversuche mit Ketonsäuren an.

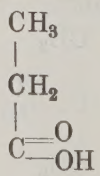
Er liess Natriumamalgam und Wasser auf Brenztraubensäure



einwirken und erhielt dadurch die gewöhnliche Gährungsmilchsäure



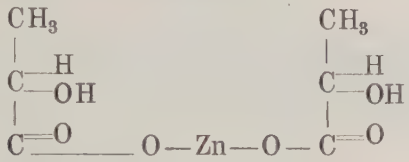
Durch Sättigen der Brenztraubensäure mit Jodwasserstoff und Erhitzen der so erhaltenen Flüssigkeit im zugeschmolzenen Glasrohr gelang es Wislicenus, die Brenztraubensäure auch zu Propionsäure



zu reduzieren.

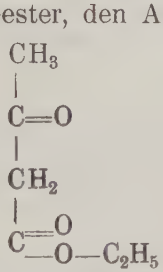
[1]) Ann. d. Ch. 126, 227.

Zu gleicher Zeit mit Wislicenus stellte Heinrich Debus[1]) Reduktionsversuche mit der Brenztraubensäure an. Er versetzte ein Gemisch von Brenztraubensäure und Essigsäure mit blanken Zinkstücken, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte und der entstehende Wasserstoff zur Reduktion der Brenztraubensäure verbraucht wurde. Es gelang Debus aus dem Reaktionsgemisch Zinklaktat

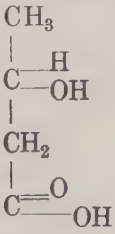


zu isolieren.

J. Wislicenus[2]) reduzierte einige Zeit nachher einen β-Ketonsäureester, den Acetonessigester



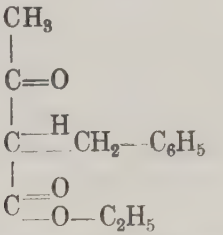
mittelst Natriumamalgam und Wasser. Als Reduktionsprodukt erhielt er dabei β-Oxybuttersäure



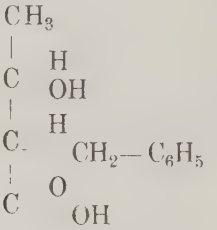
[1]) Ann. d. Ch. 127, 332.

[2]) Ann. d. Ch. 149, 205.

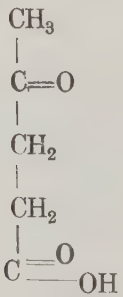
Franz Louis Ehrlich[1]) reduzierte nicht lange nachher den Benzylacetessigester



mittelst Natriumamalgam und Wasser, wobei er die α-Benzyl-β-Oxybuttersäure erhielt



Ludwig Wolff[2]) dehnte die Reduktion auch auf γ-Ketonsäuren aus, indem er die Lävulinsäure

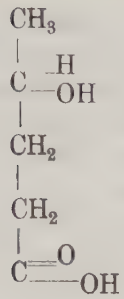


mit Natriumamalgam und Wasser behandelte. Er erhielt dadurch die γ-Oxyvaleriansäure

---

[1]) Ann. d. Ch. 187, 26.

[2]) Ann. d. Ch. 208, 104.



In neuerer Zeit reduzierten Paul Sabatier und J. B. Senderens[1]) Ketone mittelst Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel. Aus Aceton erhielten sie z. B ebenfalls Isopropylalkohol.

Auch zahlreiche Reduktionsversuche mittelst elektrolytischen Wasserstoffes wurden in neuerer Zeit mit Ketonen, Ketonsäuren und Ketonsäureestern ausgeführt.

Karl Schmitz[2]) ein Schüler von Professor Julius Tafel, reduzierte z. B. Kampher und Aceton an Quecksilber- und Bleikathoden mittelst des elektrischen Stromes. Er fand dabei, dass die Reduktion an Quecksilberkathoden gut verläuft und bei Aceton zu Isopropylalkohol führt, ohne dass nennenswerte Mengen von Pinakon entstehen.

Gleichzeitig mit Schmitz reduzierten E. Merck[3]) und Karl Elbs[4]) ebenfalls Aceton unter Anwendung von Blei- und Kohle-Kathoden und bekamen Isopropylalkohol und Pinakon.

---

[1]) C. 1903, 708.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8. 281.
[3]) D. R. P. Nr. 113719.
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 644.

In neuester Zeit veröffentlichte Karl Mettler[1]) ein Patent über „Reduktion aromatischer Ester zur Darstellung aromatischer Alkohole und deren Äther". Als Kathodenmaterial benützte Mettler Blei; Lösungsmittel war konzentrierte Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, Alkohol oder Eisessig, oder auch an deren Stelle eine wässerige alkoholische Salzsäurelösung, schliesslich auch eine alkalische oder neutrale Lösung. Er reduzierte z. B. Benzoësäureäthylester

$$C_6H_5—COOC_2H_5$$

in schwefelsaurer Lösung und erhielt annähernd eine qantitative Ausbeute an Benzylalkohol

$$C_6H_5—CH_2OH$$

nebenher Benzyläthyläther

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ O \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

aus Benzoësäuremethylester neben Benzylalkohol den Benzylmethyläther

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ O \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

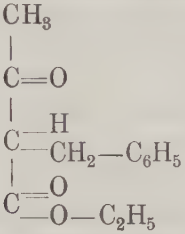
Mettler dehnte die Reduktion auch auf aromatische Karbonsäuren aus.[2])

[1]) D. R. P. Nr. 166181; C 1906, 615.
[2]) C. 1906, 1413.

Schon vor Mettler hatte Gustav Friederichs[1]), ein Schüler Professor Tafels, gezeigt, dass bei der elektrolytischen Reduktion von Karbonsäuren und Karbonsäureestern der Wasserstoff die Karboxylgruppe und die Karboxäthylgruppe anzugreifen vermag.

Friederichs reduzierte unter anderem den Acetessigester und schloss aus der verbrauchten Menge Wasserstoff, die ungefähr dem Eintritt von sechs Atomen Wasserstoff entsprach, dass bei der Reduktion nicht nur die Ketongruppe, sondern auch die Karboxylgruppe angegriffen werde. Doch hat Friederichs die Produkte der Reduktion des Acetessigesters nicht isoliert.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Tafel reduzierte ich den Benzylacetessigester

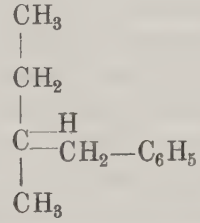


um das Ergebnis von Friederichs Arbeit, dass bei der elektrolytischen Reduktion von Ketonsäureestern nicht nur die Ketongruppe, sondern auch die Karboxäthylgruppe vom Wasserstoff angegriffen werden kann, durch Isolierung der Reduktionsprodukte zu bestätigen. Diese Isolierung erschien bei dem hochmolekularen aromatischen Ester leichter durchzuführen, als beim Acetessigester selbst.

Hierbei ergab sich die merkwürdige Tatsache, dass in einem nicht unbeträchtlichen Teil der Substanz sowohl die Ketongruppe als auch die Karboxäthylgruppe vollständig reduziert werden, so dass der dem Benzyl-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXVII.3, 3187.

acetessigester entsprechende Kohlenwasserstoff, das 2-Benzylbutan, entsteht.

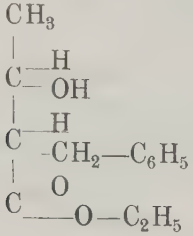


Ausserdem konnten noch einige andere Reduktionsprodukte des Esters isoliert werden.

Fassen wir die Reduktionsmöglichkeiten des Benzylacetessigesters in's Auge, so ergibt sich zwanglos eine Gliederung dieser Möglichkeiten in die der Ketongruppe, dann die der Karboxäthylgruppe und schliesslich in solche, die durch Kombination der Ketongruppe und der Karboxäthylgruppe entstehen. Im Folgenden sind nur solche Produkte berücksichtigt, welche aus einem Molekül Ketonsäureester entstehen können. Ferner ist von Stoffen mit Äthylenbindung, welche durch Wasserabspaltung aus primär gebildeten Alkoholen entstehen können, abgesehen.

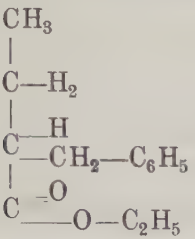
I. Reduktionsmöglichkeiten der Ketongruppe.

Hier kommen nur zwei Möglichkeiten in Betracht, die Ester der α-Benzyl-β-Oxybuttersäure



(Exp. T. S. 30.)

und der Ester der α-Benzylnormalbuttersäure



(Exp. T. S. 42.)

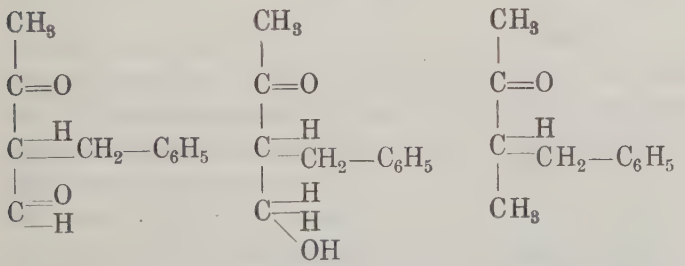
Beide Ester sind auch wirklich entstanden. Daneben bildete sich in ganz geringer Menge die freie α-Benzylnormalbuttersäure.

In der Hauptsache konnten die beiden Ester durch fraktionierte Destillation im hohen Vakuum (Exp. T. S. 31) getrennt und durch Verseifung in die entsprechenden Säuren übergeführt werden. (Arbeitspl.)

II. Reduktionsmöglichkeiten der Karboxäthylgruppe.

a) Wird bei der Reduktion die Oxäthylgruppe abgespalten, so sind drei Körper möglich:

1. 2. 3.

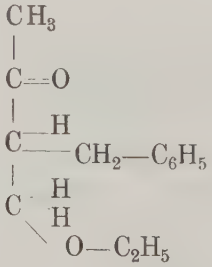


Davon konnte der erste, der α-Benzylacetylacetaldehyd, isoliert werden. (Exp. T. S. 35)

Mittelst Natriumbisulfits konnte er vom übrigen Reduktionsprodukt getrennt und durch die Analyse seines krystallinischen Diphenylhydrazons identifiziert werden. Die Ausbeuten des Ketonaldehyds wechselten bei den einzelnen Reduktionsversuchen sehr. Während bei einer Reduktion aus 105 g Benzylacetessigester 2,5 g α-Benzylacetylacetaldehyd erhalten wurden, gab der zuletzt beschriebene Reduktionsversuch nur 0,25 g des Ketonaldehyds.

Auffallend ist hier die Tatsache, dass die Karboxäthylgruppe allein vom Wasserstoff angegriffen wird, während die Karbonylgruppe vollständig unversehrt bleibt.

b) Bleibt bei der Reduktion der Karboxäthylgruppe die Oxäthylgruppe erhalten, so kann nur ein Körper entstehen:

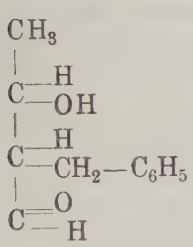


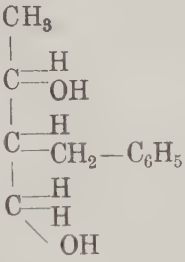
Dieses Keton konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, wie überhaupt der α-Benzylacetylacetaldehyd der einzige Körper mit einer Karbonylgruppe ist, der isoliert werden konnte. Trotzdem ist es wahrscheinlich, dass auch andere Ketone bei der Reduktion des Benzylacetessigesters entstehen. Denn bei einem Reduktionsversuch reagierte das Reduktionsprodukt nach der Entfernung des α-Benzylacetylacetaldehyds noch ziemlich stark mit Phenylhydrazin. Bei dem zuletzt

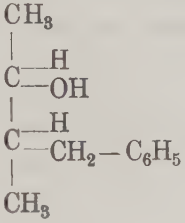
angestellten Reduktionsversuch war dies jedoch nicht mehr der Fall.

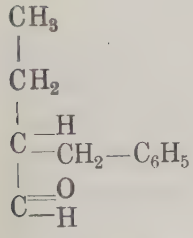
III. Reduktionsmöglichkeiten, die dureh Kombination der Karbonyl- und der Karboxäthylgruppe entstehen können.

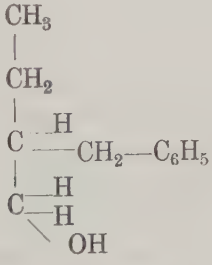
a) Durch Kombination von II a (S. 17) mit der Karbonylgruppe können folgende Verbindungen entstehen:

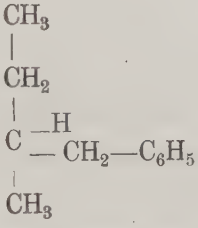










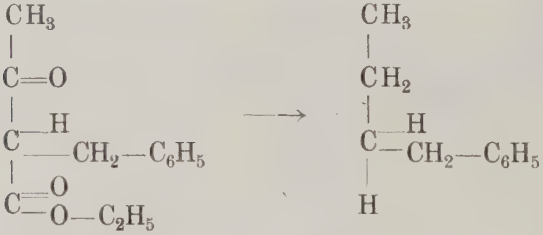


Von diesen sechs Körpern ist der Kohlenwasserstoff, das 2-Benzylbutan sicher nachgewiesen worden. (Exp. T. S. 32)

Der Kohlenwasserstoff konnte nämlich durch Destillation im Vakuum vom übrigen Reduktionsprodukt getrennt und durch konzentrierte Schwefelsäure von einer ihm beigemengten ungesättigten Verbindung

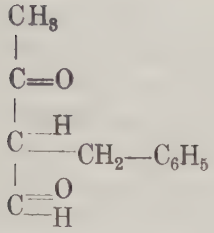
befreit werden. (Exp. T. S. 33.) Durch wiederholte Destillation bei gewöhnlichem Druck wurde er schliesslich analysenrein erhalten.

Die Verbrennungen stimmten gut auf die Formel $C_{11}H_{16}$. Bleibt die Kohlenstoffkette des Benzylacetessigesters bei der Reduktion intakt, so kann der Körper nur das 2-Benzylbutan sein. Die Verbrennungen stimmen aber auch, wenn auch weniger gut, auf $C_{10}H_{14}$ (C = 89,6%, H = 10,4%). Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ könnte durch Reduktion des Benzylacetessigesters entstehen, wenn man annimmt, dass die Karboxäthylgruppe abgespalten wird:



Der so entstehende Kohlenwasserstoff wäre Normalbutylbenzol, das nach den Literaturangaben bei 180° siedet, während der Siedepunkt des erhaltenen Kohlenwasserstoffes 20 Grad höher liegt, was auch mit der Tatsache übereinstimmt, dass allgemein die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ um 20 Grad höher liegen als die der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

Ferner ist bei sämtlichen anderen isolierten Reduktionsprodukten eine Sprengung von Kohlenstoffbindung nicht eingetreten. Es ist deshalb nicht wahrscheinlich, dass bei der Reduktion zum Kohlenwasserstoff das Molekül gespalten werde, zumal ja Zwischenglieder der völligen Reduktion des Esters nachgewiesen sind, wie z. B. der α-Benzylacetylacetaldehyd:

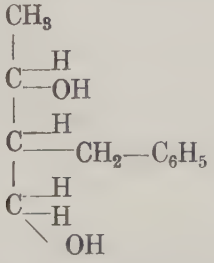


Das 2-Benzyl-Normal-Butan ist bisher noch nicht erhalten worden, wie Klages[1]) besonders hervorhebt.

Ich habe versucht, die Zusammensetzung des 2-Benzylbutans durch die Analyse von Derivaten zu kontrollieren. Aber alle Bemühungen, grössere Mengen eines krystallinischen Bromderivates, oder eine Verbindung mit Pikrinsäure darzustellen, führten zu keinem positiven Resultate. Mit wasserfreier Salpetersäure reagiert der Kohlenwasserstoff zwar heftig, es entsteht aber stets ein Gemenge von schwer zu trennenden Mono-, Di- und Trinitroverbindungen.

Von den übrigen fünf Reduktionsmöglichkeiten, die durch Kombination von II a mit der Karbonylgruppe sich bilden können, konnte keines mit Sicherheit nachgewiesen werden.

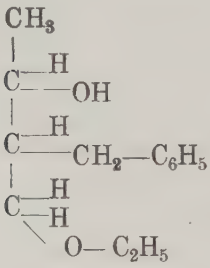
Die Analyse eines in geringer Menge isolierten alkoholartigen Produktes deutete auf das Vorliegen von β-Benzyl-α-γButylenglycol



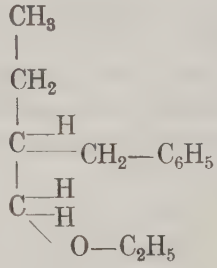
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXVI 3688.

(Exp. T. S 45). Aber der Siedepunkt des Produktes ist weit niederer, als man von einem solchen Glycol erwarten sollte. So muss ich die Frage nach der Konstitution dieses Körpers offen lassen. (Exp. T. S. 45).

b) Durch Kombination von II b mit der Karbonylgruppe können folgende Verbindungen entstehen:



und



Während der zweite Körper der α-Benzylbutyl-Äthyl-Äther sicher nachgewiesen werden konnte, ist die Entstehung des ersten, des β-Benzyl-γ-Oxynormalbutyl-Äthyl-Äthers unsicher. Es wurde allerdings ein Produkt (Exp. T. S. 47) erhalten, dessen Analyse auf diesen Äther-Alkohol hinweist, und auch die physikalischen Eigenschaften des Körpers würden damit übereinstimmen, aber das Produkt war gegen metallisches Natrium indifferent, was mit seiner Auffassung als Alkohol sich nicht wohl vereinigen lässt.

Fasst man die durch die Reduktion gewonnenen und isolierten Körper zusammen, so kann man sie bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften in Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Ketone, Äther und Säuren einteilen.

Mit Rücksicht darauf wurde für den experimentellen Teil folgende Einteilung gewählt:

I. Reduktionsverfahren (Exp. T. S. 27.)
II. Trennung der Reduktionsprodukte (Arbeitsplan).
III. Destillation im hohen Vakuum (Exp. T. S. 30).
IV. Beschreibung der Reduktionsprodukte (Exp. T. S. 32.)
a) Kohlenwasserstoffe (Exp. T. S. 32).
b) Aldehyde und Ketone (Exp. T. S. 35).
c) Äther (Exp. T. S. 37).
d) Säuren (Exp. T. S. 40).
e) Produkte, deren Natur unsicher ist (Exp. T. S. 45).

Experimenteller Teil.

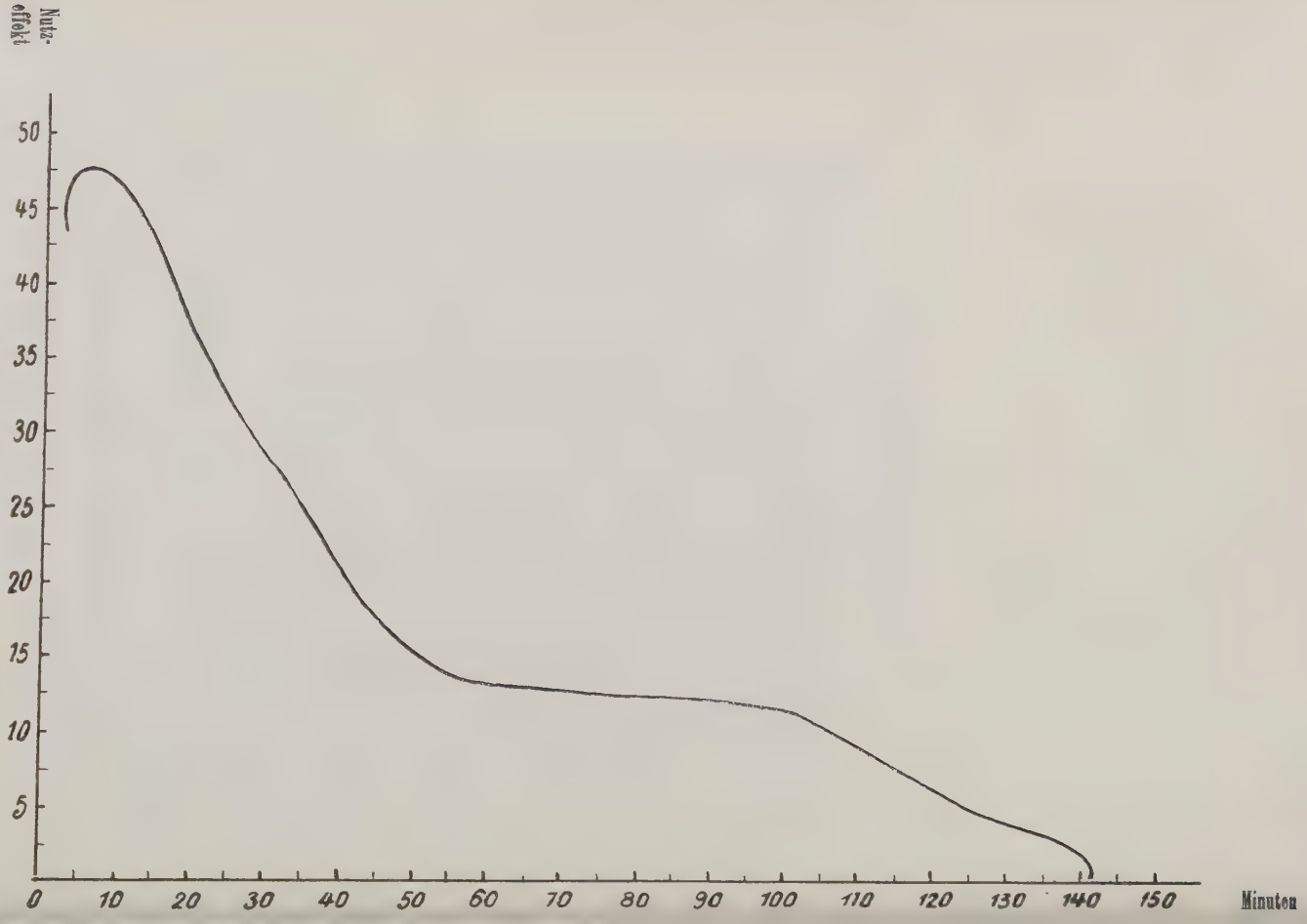
I. Reduktions-Verfahren.

Mit dem im Vakuum (35 mm Druck) frisch destillierten Benzylacetessigester wurde zunächst ein Reduktionsversuch im geschlossenen Apparat nach den Angaben von Tafel ausgeführt[1]).

Zu diesem Zwecke wurden 1,5 g des Benzylacetessigesters mit 4,5 g dreissigprozentiger Schwefelsäure vermischt, und das Gemenge mit sechsundneunzigprozentigem Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt, wobei sich der Benzylacetessigester klar löste. Die Lösung wurde nun unter Anwendung eines Bleibechers als Anode und einer präparierten Bleikathode von 16 mm Durchmesser, die durch eine Tonzelle (30 mm lichte Weite) von der Anode getrennt war, bei einer Stromstärke von 2,4 Ampere und ca. 12 Volt Klemmenspannung der elektrischen Reduktion unterworfen. Als Kühlmittel diente Eiskochsalzgemisch, mit dessen Hilfe die Temperatur der Kathodenflüssigkeit unter 25° gehalten werden konnte.

Von dem Verlauf der Reduktion, die nach $2^1/_2$ Stunden beendigt war, gibt nachstehende Kurve ein Bild.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXIII, 2216.


Nutz-
effekt
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
Minuten

Der höchste Nutzeffekt betrug 47,1 Prozent. Der tatsächliche Wasserstoffverbrauch pro 10 g der Substanz betrug 2401 ccm, während die Wirkung von 4 Atomen Wasserstoff pro Molekül des Esters 2123 ccm verlangen würde.

Unter analogen Bedingungen wurden nun Reduktionsversuche mit grösseren Mengen im offenen Apparat ebenfalls nach den Angaben von Tafel[1]) angestellt.

Es wurden 35 g Benzylacetessigester mit 105 g dreissigprozentiger Schwefelsäure gemischt, und das Gemenge mit sechsundneunzigprozentigem Alkohol auf 466 ccm aufgefüllt. Als Kathode diente ein vorher mit 12,6 Ampère Stromstärke und zwanzigprozentiger Schwefelsäure präparierter Bleibecher von 98 mm Durchmesser und 180 mm Höhe. Die äussere Weite der Tonzelle, die die Anode von der Kathode trennte, betrug 75 mm. Durch die Lösung wurde nun während drei Stunden ein Strom von 56 Ampère Stromstärke geschickt, wobei die Klemmenspannung ca. 48 Volt betrug. Die Temperatur der Kathodenflüssigkeit konnte bei einhalbstündiger Erneuerung der Kältemischung und Kühlung der Anode mittelst fliessenden Wassers unter 25° gehalten werden.

Auf diese Weise wurden 105 g des Benzylacetessigesters der Reduktion unterworfen, wobei je zwei Bleibecher hintereinander geschaltet wurden.

Das Reduktionsprodukt wurde in das doppelte Volumen Eiswasser gegossen, wobei sich ein gelbliches Öl abschied, das mit 250 ccm Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb eine gelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit, deren Gewicht 74,7 g betrug. Diese Rohausbeute war bei allen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXIII, 2223.

Reduktionsversuchen mit geringen Schwankungen die gleiche.

II. Trennung der Reduktionsprodukte.

Die Trennung der Reduktionsprodukte geschah nach dem am Schlusse der Arbeit beigeheftetem Arbeitsplan, welcher nach den ersten orientierenden Versuchen aufgestellt wurde und bei den letzten massgebenden und im folgenden allein berücksichtigten Versuchen genau eingehalten worden ist.

III. Destillation im hohen Vakuum.

Ein Hauptmittel zur Trennung der verschiedenen Reduktionsprodukte bildete die fraktionierte Destillation im Vakuum. Da die Beobachtung gemacht wurde, dass sich ein Teil des Reduktionsproduktes im Vakuum, wie es mit der Wasserstrahlluftpumpe allein erzielt werden kann, zersetzte, wurde ein höheres Vakuum benützt. Zu diesem Zwecke wurde ein Apparat mit einigen Abänderungen angewendet, den Emil Fischer und Harries[1]) für ähnliche Fälle gebraucht haben. Anstatt aber, wie Fischer und Harries angeben, mittelst einer englischen Geryk-Vakuumluftpumpe, deren Kolben in Öl gehen, ein hohes Vakuum herzustellen, wurde zuerst der Apparat mit einer gewöhnlichen Wasserstoffstrahlluftpumpe möglichst luftleer gepumpt, und dann der Druck nach der Dewarschen Methode durch fein pulverisierte Holzkohle, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde, auf 0,2 bis 0,1 mm erniedrigt. Die Holzkohle befand sich in einem Glaskolben, der in ein Dewarsches Gefäss tauchte, und

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXV 2, 2160.

der zwischen der Vorlage und dem Mac Leodschen Volumometer eingeschaltet war. Zwischen dem Kolben mit Holzkohle und der Vorlage befand sich noch ein zylinderförmiges Gefäss ohne Holzkohle, das ebenfalls mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Es hatte den Zweck, leichtsiedende Destillationsprodukte, welche sich im Kühler nicht kondensierten, zu verdichten. Der Apparat hielt das Vakuum sehr gut. Die gekühlte Holzkohle verschluckte Gase äusserst schnell, so dass z. B. die Einschaltung einer neuen Vorlage kaum durch Schwankungen des Manometers wahrgenommen wurde.

Die Hauptmenge der Reduktionsflüssigkeit, nach dem Arbeitsplan Nr. 6 wurde mittelst des beschriebenen Apparates destilliert, wobei drei Fraktionen aufgefangen wurden. Das Gewicht der zu destillierenden Flüssigkeit betrug 57,5 g.

a) Niedere Fraktion bis 80°.
(Arbeitsplan 7.)

Die Flüssigkeit begann bei einer Ölbadtemperatur von 85° überzugehen, während die Siedetemperatur 45° betrug. Der Druck zu Beginn der Destillation war 0,2 mm, er fiel allmählich bis auf 0,16 mm. Bei einer Badtemperatur von 130° und Siedetemperatur von 80° wurde die Vorlage gewechselt. Das Gewicht des Destillates betrug 5,5 g.

b) Mittlere Fraktion bis 125°.
(Arbeitsplan 8).

Die Ölbadtemperatur wurde gesteigert. Das Siedethermometer stieg rascher bis 108°, wo es einige Zeit konstant blieb, von 115° ab erhöhte sich die Siedetemperatur wieder schneller, um bei 125° rasch zu

sinken. Die Ölbadtemperatur war inzwischen auf 175° gestiegen; der Druck betrug 0,08 mm. Die Vorlage wurde jetzt gewechselt. Das Gewicht der übergegangenen Flüssigkeit betrug 32,65 g.

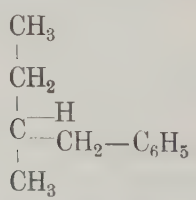
c) Hochsiedende Fraktion bis 185°.
(Arbeitsplan 9).

Die Destillation begann wieder bei einer Badtemperatur von 190° und Siedetemperatur von 130°. Das übergehende Öl erschien dickflüssiger. Der Druck war 0,08 mm. Bei einer Ölbadtemperatur von 230° und der Siedetemperatur von 182° begann das Siedethermometer wieder zu fallen, während die Destillation aufhörte. Im Destillierkolben hinterblieb nach Unterbrechung der Destillation eine geringe Menge einer zähflüssigen schwarzen Masse, die nicht weiter untersucht wurde. Das Destillat wog 10,8 g.

IV. Beschreibung der Reduktionsprodukte.

a) Kohlenwasserstoffe.

2 = Benzylbutan (Allg. T. S. 16).



Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus Destillat 5 und 7 (S. Arbeitsplan) gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde Fraktion 7, eine gelb gefärbte Flüssigkeit, nochmals bei 36 mm Druck fraktioniert. Das Destillat

bis 130° Siedetemperatur, dessen Gewicht 2,1 g betrug, wurde mit Destillat 5 zusammengegeben, der Rest zu 3,4 g mit Fraktion 8 vereinigt.

Das Destillat 5 bestand nach der Vereinigung mit der Teilfraktion 7 aus 12,5 g einer schwachgelbe gefärbten Flüssigkeit. Das Produkt reagierte mit Kaliumpermanganat und Sodalösung und wurde durch konzentrierte Schwefelsäure dunkel gefärbt. Die Vermutung lag deshalb nahe, dass der Flüssigkeit eine ungesättigte Verbindung beigemengt sei. Man konnte auch direkt schliessen, dass sowohl die gesättigte, wie die ungesättigte Verbindung Kohlenwasserstoffe sein müssten, denn Verbrennungen, die mit diesem Rohprodukt angestellt wurden, gaben folgende Resultate:

I. 0,1947 g Substanz gaben 0,6345 g CO_2 u. 0,1930 g H_2O
II. 0,1104 g „ „ 0,3665 g „ „ 0,0950 g „

	Berechnet für $C_{11}H_{16}$	Gefunden: I	II
C	89,2	88,85	90,30
H	10,8	10,98	9,51

Um den gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoff zu trennen, wurde die Flüssigkeit so lange auf der Schüttelmaschine mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis sie letztere nicht mehr färbte. Die schwarzbraune Schwefelsäure wurde dann von der darüberstehenden farblosen Flüssigkeit mittels Scheidetrichters getrennt. Nachdem letztere völlig durch Kaliumhydroxyd von Wasser und Schwefelsäure befreit worden war, wog sie 8,1 g. Bei der Destillation unter 743 mm Druck ging die Hauptmenge von 196—200° über. Eine nochmalige Destillation ergab eine von 198—200° konstant siedende Flüssigkeit, deren Gewicht 6,5 g betrug. Sie wurde analysiert.

I. 0,0993 g Substanz gaben 0,3245 g CO_2 u. 0,0978 g H_2O
II. 0,1466 g „ „ 0,4802 g „ „ 0,1456 g „
III. 0,2017 g „ „ 0,6603 g „ „ 0,1985 g „

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{11}H_{16}$	I	II	III
C	89,2	89,12	89,28	89,24
H	10,8	10,87	10,98	10,90

Die Gründe, die für einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ sprechen, sind im allgemeinen Teil Seite 10 ausführlich dargelegt.

Das 2-Benzylbutan ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmen Geruch, die von 198—200° bei 743 mm Druck siedet. Bromdämpfe wirken bei gewöhnlicher Temperatur substituierend darauf ein. Kocht man das so erhaltene schwachgelbe Substitutionsprodukt, so entweicht massenhaft Bromwasserstoff und die zurückbleibende Flüssigkeit verschluckt momentan Brom. Jedoch erstarrt dieses Additionsprodukt nur zum geringen Teil. Die Krystalle konnten aus Alkohol umkrystallisiert werden. Sie besassen dann einen scharfen Schmelzpunkt bei 62° und erschienen unter dem Mikroskop als breite Nadeln. Ihre Menge war aber für eine Analyse zu gering.

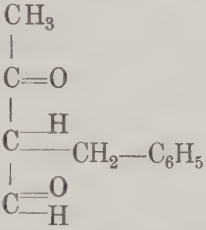
Mit wasserfreier Salpetersäure reagiert das 2-Benzylbutan heftig unter starker Wärmeentwicklung. Wie eine Stickstoffbestimmung ergab, besteht das Reaktionsprodukt wahrscheinlich aus einem Gemenge von Mono-Di- und Trinitroderivaten.

Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff nur äusserst schwer angegriffen, leichter dagegen in der Wärme unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit.

Mit Soda versetzte Permanganatlösung wird nicht entfärbt, was auch dem aromatischen Charakter mit gesättigter Seitenkette des Benzylbutans entspricht.

b) Aldehyde und Ketone.

α-Benzylacetylacetaldehyd (Allg. T. S. 14 und 16.)



Dieser Ketonaldehyd wurde aus dem Niederschlag 3 (S. Arbeitsplan) erhalten. Um zu diesem Niederschlag zu gelangen, wurde das von Säuren befreite Reduktionsprodukt (Arbeitsplan) mit 30 g einer vierzigprozentigen Natriumbisulfitlösung versetzt, mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt und sechs Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Der entstehende Krystallbrei wurde von der ätherischen Schicht getrennt, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen.

Die den Niederschlag bildende Natriumbisulfitverbindung, welche aus gelblichen Krystallen bestand, wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Schon in der Kälte machte sich eine Einwirkung der Säure auf den festen Körper bemerkbar; die vollständige Zersetzung erfolgte aber erst in der Siedehitze. Die Flüssigkeit trübte sich dabei zuerst und schied dann Öltropfen ab. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Öl mit wenig Äther aufgenommen, die zurückbleibende Flüssigkeit nochmals unter Zugabe von etwas Säure gekocht und dann wieder ausgeäthert. Beide ätherische Auszüge wurden vereinigt und dann mit Natrium-

sulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbade unter 35 mm Druck hinterblieb der α-Benzylacetylacetaldehyd als Öl. Er wurde im hohen Vakuum (s. S. 30) der Destillation unterworfen und ging bei einem Drucke von 1 mm von 76—81° über. Das Gewicht des Destillates betrug 0,34 g. (Über Ausbeute siehe Seite 14 des allgemeinen Teiles).

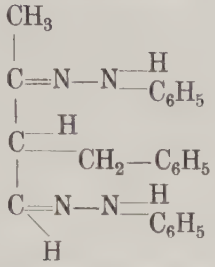
Der α-Benzylacetylacetaldehyd ist eine intensiv gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die einen scharfen ätherischen Geruch besitzt Durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wurde durch den Ketonaldehyd violett gefärbt, was seine Aldehydnatur zeigt. Setzt man eine kleine Menge längerer Zeit der Luft aus, dann bleibt die Violettfärbung aus, die Aldehydgruppe ist also oxydiert worden.

Dass aber auch noch eine Karbonylgruppe im Ketonaldehyd vorhanden ist, beweist seine Reaktion mit 2 Molekülen Phenylhydrazin. Er wurde mit zwei Molekülen frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt und das Gemisch eine halbe Stunde lang auf 100° erwärmt. Beim Erkalten entstand eine harte, gelbe Masse, die aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet werden konnte. Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,1396 g Subst. lief. 19,7 ccm N bei 21° u. 753 mm Druck
II. 0,1060 g „ „ 14,4 „ N „ 17° u. 751 mm Druck
III. 0,1916 g „ „ 0,5433 g CO_2 u. 0,1323 g H_2O

	Berechnet für $C_{23}H_{24}N_4$	Gefunden I	II	III
C	77,52	—	—	77,29
H	6,74	—	—	6,83
N	15,72	15,87	15,70	—

Die Analysen im Zusammenhalt mit der Entstehungsweise des Körpers lassen also auf ein Diphenylhydrazon des α-Benzylacetylacetaldehyds von folgender Zusammensetzung schliessen:

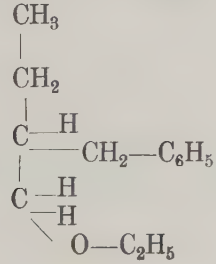


womit auch die oben angenommene Zusammensetzung des Ketonaldehydes bewiesen erscheint.

Das Diphenylhydrazon des α-Benzylacetylacetaldehyds ist ein fester hellgelber, lichtbeständiger Körper, der scharf und unzersetzt bei 149° schmilzt. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle sind bei raschem Auskrystallisieren undeutlich. Lässt man sie langsam ausfallen, so stellen sie Krystallkörner dar, die unter dem Mikroskop gut ausgebildete Flächen und reiche Durchwachsung zeigen. Sie sind in Äther und Benzol leicht löslich, schwer in heissem Alkohol, Petroläther und Ligroin, ganz unlöslich in Wasser.

c) Äther.

α-Benzylbutyl-Äthyl-Äther (Allgem. T. S. 21 u. 23).



Dieser Äther ist in der mittleren Fraktion 8 (Arbeitsplan) enthalten. Durch Verseifung der Flüssigkeit wurde er von den darin anwesenden Estern befreit. (Exp. T. S. 40.) Der unverseifte Teil schied sich auf Zusatz des doppelten Volumens Wasser aus und wurde mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei 35 mm Druck auf dem Wasserbade abgedampft. Es hinterblieb eine dunkelgefärbte, leichtbewegliche Flüssigkeit, deren Gewicht 3,2 g betrug. Sie wurde mit dem doppelten Volumen nicht über 35° siedenden Petroläthers verdünnt und dann mit 0,8 g fein verteilten Natriums versetzt.[1]) Schon in der Kälte machte sich eine heftige Einwirkung des Natriums auf die Flüssigkeit bemerkbar. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde die Petrolätherlösung vom überschüssigen Natrium abgegossen und in die schwach getrübte Flüssigkeit Kohlensäure geleitet. Es entstand ein gelbbrauner Niederschlag, der abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen wurde. (Weiterbehandlung des Niederschlages Exp. T. S. 46).

Aus der so von Alkoholen befreiten Petrolätherlösung 17 (Arbeitsplan) wurde der α-Benzylbutyläthyläther gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung zuerst mit Natriumsulfat getrocknet, und der Petroläther dann im Vakuum auf dem Wasserbade verdampft. Es hinterblieb eine gelb gefärbte Flüssigkeit, deren Gewicht 1,2 g betrug. Sie wurde bei 36 mm Druck aus dem Ölbade destilliert, wobei schliesslich eine von 156—162° siedende Flüssigkeit überging, deren Gewicht 0,46 g betrug.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 649.

In ganz gleicher Weise wurde eine zweite Portion der Fraktion 8 behandelt, und wieder eine Flüssigkeit mit dem gleichen Siedepunkt erhalten.

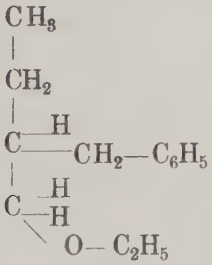
Von beiden Flüssigkeiten wurde je eine Analyse ausgeführt, die ziemlich gute Übereinstimmung zeigten.

I. 0,1172 g Substanz gaben 0,3482 g CO_2 u. 0,1099 g H_2O
II. 0,0812 g „ „ 0,2420 g „ „ 0,0747 g „

	Berechnet für $C_{13}H_{20}O$	Gefunden I	II
C =	81,3	80,97	81,28
H =	10,4	10,40	10,22

Die Analysen stimmen also auf einen Körper $C_{13}H_{20}O$.

Die Entstehung aus Benzylacetessigester und der neutrale Charakter des Körpers lassen keinen Zweifel, dass hier der α-Benzylbuthyl-Äthyl-Äther der Konstitution

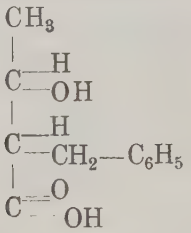


vorliegt.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch, die bei 36 mm Druck von 156—162° übergeht. Von Natrium wird die Flüssigkeit nicht angegriffen.

d) Säuren.

1. α-Benzyl-β-Oxybuttersäure. (Allgem. T. S. 16.)



Der Äthyl-Ester dieser Säure ist in der mittleren Fraktion 8 (Arbeitsplan) enthalten. Auch in der hochsiedenden Fraktion 9 kommt er in geringer Menge vor (s. S. 40). Um die Säure aus Fraktion 8 zu gewinnen, wurden 15 g des hellgelben Öles mit 15 g festem Kaliumhydroxyd, das in einer Mischung von 30 g Wasser und 30 g Alkohol gelöst war, versetzt und drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde, um den nicht verseiften Teil zu entfernen, (s. S. 38) das doppelte Volumen Wasser zugesetzt, und das sich ausscheidende Öl mit Äther aufgenommen. Die zurückbleibende wässerige Schicht wurde im Vakuum ganz von Alkohol und Äther befreit, und dann mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Es schied sich ein Öl aus, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Die zurückbleibende dunkelgelbe Flüssigkeit erstarrte alsbald zu einer krystallinischen Masse, deren Gewicht 8,5 g betrug. Die Krystalle wurden aus Benzol zweimal umkrystallisiert, wodurch ein reiner Körper von konstantem Schmelzpunkt, dessen Gewicht 5,2 g be-

trug, erhalten wurde. Davon wurden 2 Analysen ausgeführt:

I. 0,1158 g Substanz geben 0,2869 g CO_2 u. 0,0791 g H_2O
II. 0,1173 g „ „ 0,2924 g „ „ 0,0795 g „

	Berechnet für: $C_{11}H_{14}O_3$	Gefunden: I.	II.
C =	68,03	67,53	67,94
H =	7,22	7,50	7,50

Die Analysen stimmen also auf obige Säure.

Es wurde ausserdem noch das Äquivalentgewicht der Säure durch Titration bestimmt.

Um 0,1550 g Säure zu neutralisieren, waren 7,3 ccm Barytlauge vom Faktor 1,09 nötig.

	Berechnet für: $C_{11}H_{14}O_3$	Gefunden:
Äquivalentgewicht:	194	194,8.

Die α-Benzyl-β-Oxybuttersäure ist ein weisser fester Körper, der bei 128 130° schmilzt. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als feine sternförmig gruppierte Nadeln. Sie sind in Äther und Alkohol leicht löslich, schwer in Benzol und kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser. Sie können auch aus Wasser umkrystallisiert werden.

Auf Methylorange reagiert die Säure nicht, wohl aber stark auf Lackmus und Phenolphtaleïn, welch letzterer Indikator auch zur Titrierung benutzt wurde.

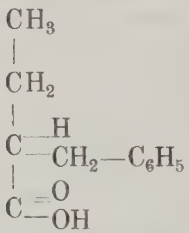
Die α-Benzyl-β-Oxybuttersäure wurde schon früher von Franz Louis Ehrlich[1]) beschrieben. (Allg. T. S. 12.) Um sie mit der gefundenen Säure zu vergleichen, wurde sie nach Ehrlichs Angaben

[1]) Ann. d. Chem. 187, 26.

durch Reduktion des Benzylacetessigesters mittels Natriumamalgam dargestellt. In Bezug auf Aussehen und Löslichkeit wurden beide Säuren übereinstimmend gefunden. Während Ehrlich jedoch einen Schmelzpunkt von 152—153° angibt, habe ich auch an der nach seiner Methode bereiteten Säure 128—130° beobachtet, und dieser Schmelzpunkt änderte sich bei öfterem Umkrystallisieren der Säuren nicht.

Die Schwerlöslichkeit des Silber-, Zink- und Kupfersalzes wurde mit Ehrlichs Angaben übereinstimmend gefunden.

2. α-Benzyl-Normal-Buttersäure. (Allg. T. S. 17.)



Diese Säure ist sowohl in der alkalischen Lösung 1 (Arbeitsplan), wie auch als Ester in der mittleren Fraktion 8 und der hochsiedenden Fraktion 9 enthalten.

Die ätherische Lösung des gesamten Reduktionsproduktes, wie es direkt durch die elektrolytische Reduktion erhalten worden war, wurde mit 20 ccm verdünnter Sodalösung versetzt und 30 Minuten auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die wässerige Schicht wurde dann von der ätherischen getrennt und auf dem Wasserbade ganz von Äther befreit. Beim Versetzen dieser alkalischen Lösung 1 mit überschüssiger Salzsäure schied sich ein Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der äthe-

rischen Lösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbade im Vakuum hinterblieb eine schwachgelb gefärbte Flüssigkeit, deren Gewicht 0,2 g betrug, und die selbst bei wochenlangem Stehen nicht erstarrte. Die auf Lackmus sauer reagierende Flüssigkeit konnte der geringen Menge wegen nicht destilliert werden. Eine Probe davon gab nach der Neutralisation mit Ammoniak einen weissen Niederschlag mit Silbernitrat. Deshalb wurde die ganze Flüssigkeit mit vollständig chlorfreier verdünnter Natronlauge genau neutralisiert und mit überschüssigem Silbernitrat (etwas mehr als der für $C_{11}H_{16}O_2$ berechneten Menge) versetzt. Es fiel ein flockiger weisser Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Eine Silberbestimmung, die mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate:

0,1243 g Substanz gaben 0,0463 g Silber.

	Berechnet für: $C_{11}H_{13}O_2Ag$	Gefunden:
Ag	37,67%	37,24%

Die Analyse stimmt also am besten auf die α-Benzyl-Normal-Buttersäure. Für die α-Benzyl-β-Oxybuttersäure müsste der Silbergehalt 35,66% betragen.

Um die α-Benzyl-Normal-Buttersäure aus der hochsiedenden Fraktion 9 (Arbeitsplan und S. 32) zu erhalten, wurden 10,8 g dieser Fraktion mit einer Lösung von 10,8 g Kaliumhydroxyd in 21,6 g Wasser und 21,6 g Alkohol versetzt und das Gemisch drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und das sich ausscheidende

Öl mit Äther aufgenommen. (Die Weiterbehandlung der ätherischen Lösung S. 47.)

Die zurückbleibende wässerige Schicht wurde ganz von Äther befreit und nach dem Erkalten mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich ein Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther im Vakuum auf dem Wasserbade verdampft. Es hinterblieb eine rotbraune Flüssigkeit, deren Gewicht 4,7 g betrug. Da vermutet wurde, dass das so erhaltene Produkt aus einem Gemenge der α-Benzyl-β-Oxybuttersäure und der α-Benzyl-Normal-Buttersäure bestehen könnte, so wurde es in heissem Benzol gelöst, wobei beim Erkalten nach längerem Stehen ein Körper auskrystallisierte. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Bei 100° getrocknet, erwies sich ihr Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem der α-Benzyl-β-Oxybuttersäure (s. S. 40). Ihr Gewicht betrug jedoch nur 0,55 g.

Die Benzolmutterlauge 19 (Arbeitsplan) wurde nun mit Benzolmutterlauge 15 (Arbeitsplan) vereinigt und aus ihr die α-Benzyl-Normalbuttersäure dargestellt. Das Benzol wurde zu diesem Zwecke auf dem Wasserbade im Vakuum verdampft, wobei eine gelbgefärbte ölige Flüssigkeit hinterblieb, deren Gewicht 6,1 g betrug. Sie wurde bei 36 mm Druck destilliert. Nach 3 maliger Destillation ging eine von 195 – 200° konstant siedende Flüssigkeit über, deren Gewicht 1 g betrug, die sich aber nicht vollständig klar in Natronlauge löste, sie wurde genau mit völlig chlorfreier Natronlauge neutralisiert, und das Ungelöste mit Äther entfernt. Die wässerige Schicht wurde nach Vertreiben des Äthers mit etwas mehr als der für ein Molekül der α-Benzyl-Normal-Buttersäure berechneten Menge

Silbernitratlösung versetzt, wobei ein weisser, flockiger Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Der Silbergehalt dieses Silbersalzes wurde durch 2 Analysen bestimmt:

I. 0,2643 g Substanz gaben 0,0986 g Silber
II. 0,1558 g „ „ 0,0583 g „

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{11}H_{13}O_2Ag$	I	II
Ag	37,67	37,83	37,42

Die Analysen simmen also wiederum am besten auf die α-Benzyl-Normal-Buttersäure.

Sie wurde früher schon von Adolf Bayer und O. R. Jackson[1]) beschrieben. Sie wird dort ebenfalls als ein Öl angegeben, das von 172—174° bei 13 mm Druck siedet, was der gefundenen Siedetemperatur von 195 -200° bei 36 mm Druck ungefähr entsprechen würde. Auch was die fast absolute Unlöslichkeit des Silbersalzes in Wasser anbetrifft, stimmt das Gefundene mit dem in der Literatur Angegebenen überein.

e. Produkte, deren Natur unsicher ist.

Hierher gehören zwei Produkte, deren Analysen auf das β-Benzyl-α-γ-Butylenglycol und den β-Benzyl-γ-Oxynormalbutyläthyläther deuten. (Vergl. Allgem. T. S. 21 u. 22.)

1. Der Alkohol $C_{11}H_{16}O_2$.

Dieser Alkohol ist in der mittleren Fraktion 8 enthalten. Zusammen mit dem β-Benzyl-Normalbutyl-Äthyl-Äther wurde er daraus gewonnen und von letzterem nach der auf Seite 38 beschriebenen Weise getrennt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII. 118.

Dadurch wurde der Niederschlag 16 erhalten. (Arbeitsplan). Schon in Berührung mit Wasser zersetzte sich dieser Niederschlag unter Abscheidung eines Öles.

Durch verdünnte Schwefelsäure wurde die Zersetzung vervollständigt. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, und der Äther im Vakuum auf dem Wasserbade verdampft. Es hinterblieben 1,1 g einer gelbgefärbten Flüssigkeit, die der Destillation im hohen Vakuum unterworfen wurde.

Die Destillation begann bei Ölbadtemperatur von 120° und Siedetemperatur von 80°. Der Druck betrug 0,08 mm. Die Flüssigkeit ging von 80—83° über, ihr Gewicht betrug 0,62 g. Im Destillierkolben war fast nichts zurückgeblieben. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde analysiert.

0,1785 g der Substanz gaben 0,4768 g CO_2 u. 0,1537 g H_2O

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$	Gefunden
C =	73,33	72,82
H =	8,88	9,51

Die Analyse deutet auf das β-Benzyl-α-γ-Butylenglycol.

Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit ist schwach gelbgefärbt und leicht beweglich. Sie besitzt einen eigentümlich scharfen Geruch und siedet bei 0,08 mm Druck von 88—83°, während für das genannte Glycol ein weit höherer Siedepunkt zu erwarten wäre.

2. Der Äther $C_{13}H_{20}O_2$.

Der Äther ist in der hochsiedenden Fraktion 9 enthalten. Auf die Seite 43 beschriebene Weise wurde er von den gleichfalls in der Fraktion 9 enthaltenen

Estern getrennt. Dadurch wurde die ätherische Lösung des unverseiften Teiles 13 (Arbeitsplan) erhalten.

Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 3 g einer gelben öligen Flüssigkeit. Sie wurden mit dem doppelten Volumen bis 35° siedenden Petroläthers versetzt, und dann wurde die doppelte Gewichtsmenge des für den Alkohol $C_{11}H_{16}O_2$ und 1 Atom Natrium berechneten fein verteilten Natriums hinzugesetzt. Die Einwirkung des Natriums zeigte sich dieses Mal erst in der Wärme. Beim Einleiten von kohlensäurehaltiger Luft in die vom Natrium abgegossene Flüssigkeit fiel auch nur eine geringe Menge eines gelben Niederschlages aus, der nicht weiter behandelt wurde. Die Petrolätherlösung wurde von der Natriumverbindung abgesaugt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Petroläthers im gewöhnlichen Vakuum auf dem Wasserbade hinterblieb eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, deren Gewicht 1,3 g betrug. Sie wurde im hohen Vakuum destilliert Die Flüssigkeit begann bei Ölbadtemperatur von 220° und Siedetemperatur von 155° überzugehen. Der Druck war 0,16 mm. Bei 160° war die ganze Flüssigkeit überdestilliert, das Gewicht des aufgefangenen Destillates betrug jedoch nur 0,35 g. Es wurde analysiert:

0,1469 g Substanz gaben 0,4036 g CO_2 u. 0,1200 g H_2O

	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_2$	Gefunden
C =	75,0	74,88
H =	9,6	9,06

Die Analyse stimmt am besten für den β-Benzyl-γ-Oxynormalbutyläthyläther. Er ist eine schwachgelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die bei 0,16 mm Druck von 155—160° siedet.

Lebenslauf.

Ich, Hans Joachim Hahl, evangelischer Konfession, wurde am 27. April 1880 zu Mintraching in Oberbayern als Sohn des verstorbenen Gutsbesitzers Jakob Hahl und seiner Ehefrau Bertha geboren. Nachdem ich von 1886 bis 1892 die Volksschule und dann die Handelsschule zu Marktbreit besucht hatte, trat ich in die Realschule zu Schweinfurt ein, deren Reifezeugnis ich im Jahre 1896 erwarb. Eineinhalb Jahre später wurde ich in die Unterprima des herzoglichen Realgymnasiums zu Meiningen aufgenommen und erhielt Ostern 1900 das Reifezeugnis dieser Lehranstalt. Zunächst studierte ich ein Semester an der forstlichen Hochschule zu Aschaffenburg, um alsdann meiner Militärpflicht zu genügen. Darauf bezog ich im Herbst 1901 die Universität München, widmete mich dem Studium der Chemie und hörte Vorlesungen der Herren Professoren von Baeyer, Gustav Bauer, Borinski, von Groth, Karl Hofmann, Lindemann, Piloty und Röntgen. Im Frühjahr 1903 bezog ich die Universität Kiel, woselbst ich Vorlesungen der Herren Biltz und Claisen hörte. Im Herbst desselben Jahres wurde ich an der Universität Würzburg immatrikuliert und besuchte daselbst die Vorlesungen der Herren Professoren Krauss, Manchot, Tafel und Wien. Nach Ablegung des Verbandsexamens begann ich im Sommer 1905 auf Veranlassung des Herrn Professor Tafel im chemischen Institut der Universität vorliegende Arbeit. Allen meinen hochverehrten Lehrern gestatte ich mir an dieser Stelle meinen innigen Dank auszusprechen.

Arbeitsplan.

Verdünnen des Reduktionsproduktes mit Wasser.
Ausziehen der Reduktionsflüssigkeit mit Äther.
Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung.

1. Alkalische Lösung enthält die Säuren, welche während der Reduktion durch Verseifung von Estern enstanden sind. — Gewicht = 0,20 g

2. Ätherische Lösung enthält den Rest.

Schütteln mit Natriumbisulfitlösung.

3. Niederschlag enthält Ketone und Aldehyde als Bisulfitverbindungen. — Gewicht = 0,25 g

4. Ätherische Lösung enthält den Rest. (Gewicht ohne Äther 58,0 g)

Trocknen mit Natriumsulfat und Destillation unter 35 mm Druck bis 110° Siedetemperatur.

5. Destillat enthält Kohlenwasserstoffe, Gewicht 10,5 g

6. Rückstand enthält den Rest. Gewicht 57,5 g

Destillation im hohen Vakuum.

7. Niedersiedende Fraktion bis 80° enthält Kohlenwasserstoffe. Gewicht: 5,5 g

8. Mittlere Fraktion bis 125°. Gewicht: 32,65 g

Verseifung von 15 g mit alkohol. Kali

9. Hochsiedende Fraktion bis 185°. Gewicht: 10,8 g

Verseifung mit alkoholischem Kali

10. Verseifter Teil enthält Säuren.

11. Unverseifter Teil enthält Alkohole und Äther. Gewicht: 3,2 g

12. Verseifter Teil enthält Säuren.

13. Unverseifter Teil enthält Alkohole und Äther. Gewicht: 3 g

Trennung der Säuren durch Umkrystallisieren aus Benzol.

Verdünnen mit Petroläther und Kochen der Lösung mit fein verteiltem Natrium.

Trennung der Säuren mittelst Benzol.

Verdünnen mit Petroläther und Kochen der Lösung mit Natrium.

16. Niederschlag besteht aus Alkoholaten. (Gewicht der Alkohole 0,62 g)

17. Petrolätherlösung enthält Äther. (Gewicht der Äther 0,46 g)

20. Niederschlag besteht aus Alkoholaten (nicht weit. behandelt)

21. Lösung enthält Äther. (Gewicht der Äther 0,34 g)

14. Niederschlag ist α-Benzyl-β-Oxybuttersäure. (Reingewicht: 5,2 g)

15. Mutterlauge enthält die α-Benzyl-Normal-Buttersäure (wurde mit 19 vereinigt).

18. Niederschlag ist α-Benzyl-β-Oxybuttersäure. (Gewicht: 0,55 g)

19. Mutterlauge enthält α-Benzyl-Normal-Buttersäure. (Gewicht der Säure 1 g)